

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261648

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/24
 C07D301/28
 C07D303/27
 C07D331/02
 C08G 75/08
 C08J 5/00
 C09D 4/00
 C09D 5/00
 C09D163/00
 C09D181/02
 C09D201/02
 C09J 4/00
 C09J163/00
 C09J181/02
 C09J201/02
 C09K 3/10
 G02B 1/04
 // C08L 63:00

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 2002-066481

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 12.03.2002

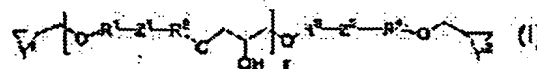
(72)Inventor : UTSU HIROMI
 CHOKAI TAKASHI
 MIKI YASUAKI

(54) HETEROCYCLE-CONTAINING COMPOUND AND COMPOSITION CONTAINING THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound suitable as a material for optical components such as lenses, prisms, waveguides and substrates, laminate materials, composite materials and electronic components.

SOLUTION: A heterocycle-containing compound is represented by formula (I) (wherein R1-R4 are each independently a single bond or a 1-10C divalent organic group; Y1 and Y2 are each independently O or S, provided that at least one of them is S; Z1 and Z2 are each independently a divalent organic group having a cyclic aliphatic hydrocarbon-containing group which may have a substituent, wherein the cyclic aliphatic hydrocarbon residues may be directly bound to R1-R4 at their individual binding sites other than those bound to O; r is an integer of 0-10).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-261648
(P2003-261648A)

(43) 公開日 平成15年 9 月19日 (2003. 9. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 59/24		C 0 8 G 59/24	4 C 0 4 8
C 0 7 D 301/28		C 0 7 D 301/28	4 F 0 7 1
303/27		303/27	4 H 0 1 7
331/02		331/02	4 J 0 3 0
C 0 8 G 75/08		C 0 8 G 75/08	4 J 0 3 6
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

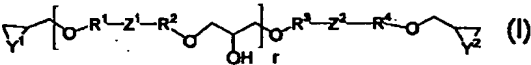
(21) 出願番号	特願2002-66481 (P2002-66481)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(22) 出願日	平成14年 3 月12日 (2002. 3. 12)	(72) 発明者	宇津 宏美 茨城県稲敷郡阿見町中央 8 丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	島海 傑 茨城県稲敷郡阿見町中央 8 丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁可
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ヘテロ環含有化合物およびそれを含む組成物

(57) 【要約】

【課題】 レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品、積層材、複合材、電子部品の材料として好適な化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物。



(式中、R¹〜R⁴はそれぞれ独立して単結合または炭素数1〜10を有する2価の有機基を表す。Y¹およびY²はそれぞれ独立してOまたはSを表し、少なくとも一方はSを表す。Z¹およびZ²はそれぞれ独立して、環状脂肪族炭化水素含有基を有し、環状脂肪族炭化水素残基がR¹〜R⁴のそれぞれのOと結合していない側の結合点と直接結合する2価の有機基を表す。rは0〜10の整数を表す。また、上記環状脂肪族炭化水素含有基は、置換基を有していてもよい。)

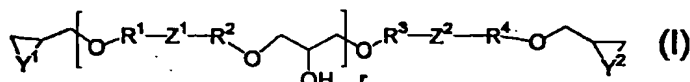
(2) 003-261648 (P2003-'ch. 苺

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるヘテロ環含有

化合物。

【化1】



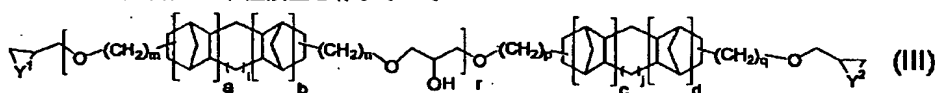
(式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して単結合または炭素数1～10を有する2価の有機基を表す。Y¹およびY²はそれぞれ独立して0またはSを表し、少なくとも一方はSを表す。Z¹およびZ²はそれぞれ独立して、環状脂肪族炭化水素含有基を有し、環状脂肪族炭化水素残基がR¹～R⁴のそれぞれの0と結合していない側の結合点と直接結合する2価の有機基を表す。rは0～10の整数を表す。また、上記環状脂肪族炭化水素含有基は、置換基を有している

もよい。)

【請求項2】 一般式 (I) において、Z¹およびZ²がそれぞれ独立して、2価の環状脂肪族炭化水素基を表すことを特徴とする請求項1に記載のヘテロ環含有化合物。

【請求項3】 下記一般式 (III) で表されるヘテロ環含有化合物。

【化2】



(式中、a、b、c、dはそれぞれ独立して0～2の整数を表す。i、jはそれぞれ独立して0～2の整数を表す。m、n、p、q、rはそれぞれ独立して0～10の整数を表す。Y¹およびY²はそれぞれ独立して0またはSを表す。ただし、Y¹=Y²=0かつc=1、d=j=p=q=r=0の場合およびY¹=Y²=0かつc=p=q=1、d=j=r=0の場合を除く)

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のヘテロ環含有化合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の化合物と反応し得る官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる化合物を含むことを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 硬化助剤を含み、重合可能であることを特徴とする請求項4または5に記載の組成物。

【請求項7】 請求項6記載の組成物において、硬化助剤が、光開始剤および硬化剤から選ばれる化合物であることを特徴とする組成物。

【請求項8】 請求項4～7のいずれか1項に記載の組成物を重合硬化させて得られる硬化物。

【請求項9】 請求項4～7のいずれか1項に記載の組成物からなる封止用材料。

【請求項10】 請求項4～7のいずれか1項に記載の組成物からなる接着剤。

【請求項11】 請求項8に記載の硬化物からなる光学用部材。

【請求項12】 請求項8に記載の硬化物からなる層および基材層を有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分子内にヘテロ環を含む化合物およびこれを含む組成物ならびに該組成物を硬化して得られる硬化物に関する。詳しくは、接着

剤、コーティング剤、樹脂成形体などに好適に用いられる化合物、組成物、および、光学部材に好適に用いられる硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、レンズなどの光学素子は、素子形状、素子表面の形状などの複雑な成形が求められている。樹脂材料は、種々の成型法で成形することができるので、比較的複雑な形状の素子なども容易に成形できるという利点がある。さらに、樹脂材料は、ガラスに比べ軽量であり、靱性を有し、割れにくいなどの特長がある。一方、例えば、光学素子、具体的にはレンズを作成した場合、同じ焦点距離のレンズでも、屈折率の高い材料を用いて製造すると、レンズを薄肉化することが可能となり、軽量化、光学経路の設計の自由度が向上するという利点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、樹脂材料は化学構造が制約されるため、通常は、屈折率がそれほど高くないという問題がある。そこで、構造中に芳香環、ハロゲン原子、硫黄原子を導入することにより屈折率の高い樹脂材料を得ることが提案されている(特公平4-30947号公報、特公平6-76370号公報参照)。しかし、さらに屈折率の高い樹脂材料が求められている。

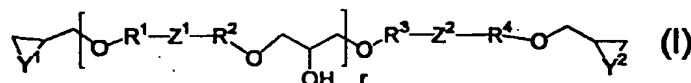
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、高屈折率でありまた光、熱硬化性を有する樹脂材料を得るために鋭意検討した結果、特定の新規なヘテロ環含有化合物は、高い屈折率を有することを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、下記一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物に存する。

【0005】

【化3】

(3) 003-261648 (P2003-Dn48)



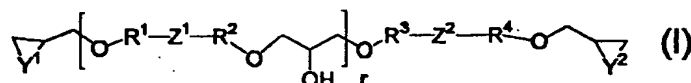
【0006】(式中、R¹～R⁴はそれぞれ独立して単結合または炭素数1～10を有する2価の有機基を表す。Y¹およびY²はそれぞれ独立して0またはSを表し、少なくとも一方はSを表す。Z¹およびZ²はそれぞれ独立して、環状脂肪族炭化水素含有基を有し、環状脂肪族炭化水素残基がR¹～R⁴のそれぞれのOと結合していない側の結合点と直接結合しうる2価の有機基を表す。rは0～10の整数を

表す。また、上記環状脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。)

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のヘテロ環含有化合物は、一般式(I)にて表されるものである。

【化4】



【0008】R¹～R⁴は、単結合または炭素数1～10の2価の有機基であれば特に制限はされない。炭素数1～10の2価の有機基としては、具体的には、鎖状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基などが挙げられる。

【0009】鎖状脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 1-プロピレン基、1, 2-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 1-ブチレン基、1, 2-ブチレン基、1, 3-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 1-ペンチレン基、1, 2-ペンチレン基、1, 3-ペンチレン基、1, 4-ペンチレン基、1, 6-ヘキシレン基、1, 1-ヘキシレン基、1, 2-ヘキシレン基、1, 3-ヘキシレン基、1, 4-ヘキシレン基、1, 5-ヘキシレン基、1, 7-ヘプタレン基、1, 8-オクタレン基、1, 6-(2-エチル)ヘキシレン基、1, 9-ノニレン基、1, 10-デシレン基等の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは1～4の鎖状脂肪族炭化水素基が挙げられる。

【0010】環状脂肪族炭化水素基としては、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基等の炭素数3～10、好ましくは炭素数5～10環状脂肪族炭化水素基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 4-キシリレン基、1, 3-キシリレン基、1, 2-キシリレン基等の炭素数6～10の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0011】アルキレンオキシ基としては、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、1, 3-プロピレンオキシ基、1, 1-プロピレンオキシ基、1, 2-プロピレンオキシ基、1, 4-ブチレンオキシ基、1, 1-ブチレンオキシ基、1, 2-ブチレンオキシ基、1, 3-ブチレンオキシ基、1, 5-ペンチレンオキシ基、1, 1-ペンチレンオキシ基、1, 2-ペンチレンオキシ基、1, 3-ペンチレンオキシ基、1, 4-ペンチレンオキシ

シ基、1, 6-ヘキシレンオキシ基、1, 1-ヘキシレンオキシ基、1, 2-ヘキシレンオキシ基、1, 3-ヘキシレンオキシ基、1, 4-ヘキシレンオキシ基、1, 5-ヘキシレンオキシ基、1, 7-ヘプタチレンオキシ基、1, 8-オクタチレンオキシ基、1, 6-(2-エチル)ヘキシレンオキシ基、1, 9-ノニレンオキシ基、1, 10-デシレンオキシ基、1, 4-シクロヘキシレンオキシ基、1, 3-シクロヘキシレンオキシ基、1, 2-シクロヘキシレン等の炭素数1～10のアルキレン基を有するアルキレンオキシ基が挙げられる。

【0012】アリーレンオキシ基としては、フェニレンオキシ基、メチルフェニレンオキシ基、ナフチレンオキシ基等の炭素数6～15のアリーレン基を有するアリーレンオキシ基が挙げられる。これらのうち、好ましくは脂肪族炭化水素基、特に好ましくは直鎖状脂肪族炭化水素基、より好ましくは、R¹は-(CH₂)ₙ-, R²は-(CH₂)ₘ-, R³は-(CH₂)ₚ-, R⁴は-(CH₂)ₑ-を表す。m, n, p, qは、それぞれ独立に、通常0～10、好ましくは1～10、特に好ましくは1～6の整数を表す。

【0013】Y¹およびY²は0またはSで、少なくとも一方はSを表す。好ましくはY¹およびY²はSを表す。Y¹およびY²の少なくとも一方がSであることにより、本発明の化合物を硬化することにより得られる硬化体の屈折率が非常に高くなる、硬化温度を低下させることができる、硬化速度も増大させることができる、吸水率が小さくなる、毒性が低くなるという利点がある。Y¹およびY²の両方がSであるとさらにこれらの傾向が顕著になる。

【0014】Z¹およびZ²はそれぞれ独立して、環状脂肪族炭化水素含有基を有し、環状脂肪族炭化水素残基がR¹～R⁴のそれぞれのOと結合していない側の結合点と直接結合しうる2価の有機基を表す。2価の有機基としては、単環の脂肪族炭化水素含有基、2環の脂肪族炭化水素含有基、3環の脂肪族炭化水素含有基、4環の脂肪族炭化水素含有基、5環の脂肪族炭化水素含有基などが挙げられる。

【0015】単環の脂肪族炭化水素含有基としては、シ

(4) 003-261648 (P2003-p通荷)

クロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基など炭素数5～15の単環の脂肪族炭化水素含有基が挙げられる。

【0016】2環の脂肪族炭化水素含有基としては、ビスシクロ[1.1.0]ブチル基、ビスシクロ[2.1.0]ペンチル基、ビスシクロ[1.1.1]ペンチル基、ビスシクロ[2.1.1]ヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[3.1.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.2]オクチル基、ビスシクロ[3.1.0]ヘキシル基、ビスシクロ[3.2.0]ヘプチル基、オクタヒドロペンタレニル基、ビスシクロ[4.1.0]ヘプチル基、ビスシクロ[4.2.0]オクチル基、オクタヒドロインデニル基、デカヒドロナフタレニル基、オクタヒドロナフタレニル基、ビスシクロ[3.2.1]オクチル基、ビスシクロ[3.3.1]ノナニル基、ビスシクロ[3.3.2]デカニル基、ビスシクロ[3.3.3]ウンデカニル基、ビスシクロ[4.3.2]ウンデカニル基、ビスシクロ[4.3.3]ドデカニル基、ビスシクロ[4.1.1]オクチル基、ビスシクロ[4.2.1]ノナニル基、ビスシクロ[4.2.2]デカニル基、ビスシクロ[4.3.1]デカニル基、ビスシクロ[4.3.1]デカニル基、アダマンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、などの炭素数6～15の2環の脂肪族炭化水素含有基が挙げられる。

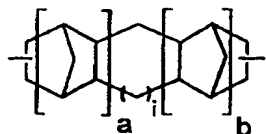
【0017】3環の脂肪族炭化水素含有基としては、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデシル基、トリシクロ[8.2.1.0^{2,9}]トリデシル基、などの炭素数6～20の3環の脂肪族炭化水素含有基が挙げられる。

【0018】4環の脂肪族炭化水素含有基としては、テトラシクロ[6.2.1.3^{6,7}.0^{2,7}]ドデシル基、テトラシクロ[6.2.2.1^{3,6}.0^{2,7}]トリデシル基、テトラシクロ[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]テトラデシル基、テトラシクロ[6.6.1.0^{2,7}.0^{9,14}]ペンタデシル基、テトラシクロ[8.6.1.0^{2,9}.0^{11,16}]ヘプタデシル基、などの炭素数10～25の4環の脂肪族炭化水素含有基が挙げられる。

【0019】5環の脂肪族炭化水素含有基としては、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{9,13}]ペンタデシル基、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{9,14}]ヘキサデシル基、ペンタシクロ[9.2.2.1^{3,9}.0^{4,8}]ヘキサデシル基、ペンタシクロ[9.2.1.1^{5,8}.0^{2,10}.0^{4,9}]ペンタデシル基、ペンタシクロ[10.2.1.1^{5,8}.0^{2,11}.0^{4,9}]ヘキサデシル基などの炭素数10～25の5環の脂肪族炭化水素含有基が挙げられる。特に好ましくは、Z¹は、

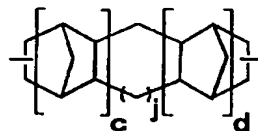
【0020】

【化5】

【0021】を表し、Z²は、

【0022】

【化6】



【0023】を表す。

【0024】これらの式中、a、b、c、dはそれぞれ独立して0～2の整数を表す。好ましくはaとbのいずれか一方が0～2、他方が1～2の整数を表し、cとdのいずれか一方が0～2、他方が1～2の整数を表す。特に好ましくはaとbのいずれか一方が0、他方が1であり、cとdのいずれか一方が0、他方が1である。

i、jはそれぞれ独立して0～2の整数を表す。好ましくは0～1、特に好ましくは1を表す。

【0025】本発明において、Z¹およびZ²に環状脂肪族炭化水素基を有することで、耐熱性や耐光性、耐候性に優れた化合物を提供することができる。rは0～10、好ましくは0～5の整数を表す。

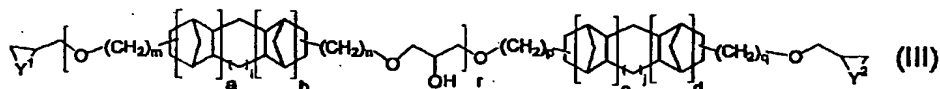
【0026】本発明において、有機基は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては特に制限はされないが、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等の炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘクチル基等の炭素数6～10の環状脂肪族炭化水素基、フェニル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、n-アロポキシ基、i-アロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が好ましく、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子である。

【0027】本発明の一般式(I)の化合物は、好ましくは一般式(III)で表される化合物である。

【0028】

【化7】

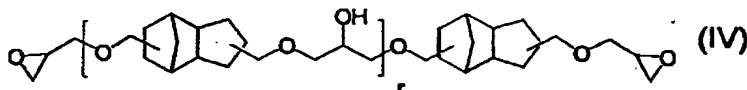
(5) 003-261648 (P2003-D2升莉)



【0029】式中、a、b、c、dはそれぞれ独立して0～2の整数を表す。i、jはそれぞれ独立して0～2の整数を表す。m、n、p、q、rはそれぞれ独立して0～10の整数を表す。Y¹およびY²はそれぞれ独立して0またはSを表す。ただし、Y¹=Y²=0かつc=1、d=j=p=q=r=0の場合およびY¹=Y²=0かつc=p=q=1、d=j=r=0の場合を除く

【0030】本発明のヘテロ環含有化合物の製造方法は、目的化合物が合成できる方法であれば、特に限定されない。Y¹およびY²がOである化合物は、例えば、次のように合成される。

【0031】トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカンジメタノールとエピクロロヒドリンを塩基存在下で反応させて、(IV) などのような化合物を得る方法が挙げられる。エピクロロヒドリンは、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン



【0033】Y¹および/またはY²がSである化合物は、例えば、ヘテロ環含有化合物において、三員環のヘテロ原子が酸素原子である化合物（以下「対応エポキシ化合物」と略記する）を原料として、硫化剤を用いる公知のオキシラン環をチイラン環に変換する方法により合成される。硫化剤としては、チオ尿素類、チオシアン酸塩類等が挙げられ、好ましくは、チオ尿素、及びチオシアン酸カリウムが用いられる。例えば、J. M. Charlesworth, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 17, 329 (1979)に記載のチオシアン酸塩を用いる方法が、また、R. D. Schuetz et al, J. Org. Chem., 26, 3467 (1961)に記載のチオ尿素を用いる方法が記載されている。対応エポキシ化合物は、上記の方法で得ることができる。

【0034】本発明の一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物を含む組成物は、光、熱などにより重合・硬化することができる硬化性組成物であり、一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物の他に、通常、上記一般式 (I) で表される化合物と反応し得る官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる化合物を含有する。さらに本発明の組成物は、これに加えて硬化助剤を含有することが好ましい。硬化助剤としては、通常、光開始剤、硬化剤等が挙げられる。本発明の組成物中の一般式 (I) で表される化合物の含有量は、組成物に対して、通常1重量%以上、好ましくは20重量%以上であり、通常100重量%以下である。

【0035】一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物と反応しうる官能基を有する化合物としては、(i) カチオン重合可能な化合物、(ii) アニオン重合可能な

ジメタノールに対して、通常2～20モル倍、好ましくは4～10モル倍の割合で使用される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが好適に用いられる。反応時、溶媒は必要に応じて用いられるが、溶媒を用いる場合はトルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒などが好適に用いられる。溶媒は単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。反応温度は、通常-20～200℃、好ましくは0～150℃の範囲である。反応が終了した後は、水で洗浄した後、溶媒と残存しているエピクロロヒドリンなどを留去して目的物を得る。

【0032】

【化8】

化合物などが好ましく用いられる。その他に、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基およびチオイソシアネート基などの官能基を有する化合物、環状カーボネート、環状チオカーボネート、環状エーテル、環状チオエーテルなどが挙げられる。

【0036】一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物と反応しうる官能基を有する化合物の添加量は、硬化性組成物に対して、通常0重量パーセントから95重量パーセント、好ましくは0重量パーセントから80重量パーセントである。一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物と反応しうる官能基を有する化合物と混合することにより、粘度調整、屈折率調整等が可能となる利点がある。

【0037】(i) カチオン重合可能な化合物とは、カチオン重合可能な官能基を有する化合物を指し、例えばビニルエーテル、アリル化合物、エポキシ化合物、オキセタン類などの環状エーテル類、チイラン環含有化合物、チエタン類などの環状チオエーテル類、カーボネート類、チオカーボネート類などが挙げられる。

【0038】(ii) アニオン重合可能な化合物とは、アニオン重合可能な官能基を有する化合物を指し、例えばビニルエーテル、アリル化合物、エポキシ化合物、オキセタン類などの環状エーテル類、チイラン環含有化合物、チエタン類などの環状チオエーテル類、カーボネート類、チオカーボネート類などが挙げられる。

【0039】またラジカル重合性化合物とは、分子内に少なくとも一つのラジカル重合性エチレン性不飽和結合を有する化合物であり、ラジカル反応により重合可能な

(6) 003-261648 (P2003-U吨菊)

化合物をさす。ラジカル重合性不飽和結合含有化合物中のエチレン性不飽和結合の数に特に制限はないが、通常1~20個、好ましくは2~20個、より好ましくは2~10の範囲である。具体的には、スチレンまたはその誘導体；ビニルエステル類、ビニルエーテル類などのビニル化合物；(メタ)アクリレート類、などが挙げられる。ラジカル重合性化合物の添加量は、硬化性組成物に対して、通常0~95重量%、好ましくは0~80重量%である。ラジカル重合性化合物を混合することにより粘度調整、屈折率調整、段階的硬化等をさせることが可能となる。

【0040】スチレンまたはその誘導体としては、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、珪皮酸ビニルなどが挙げられる。

【0041】ビニルエーテル類としては、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4,4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ビフェニル、1,4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ベンゼン、4,4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ジフェニルスルフィド、4,4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン、エチルビニルスルフィド、n-プロピルビニルスルフィド、シクロヘキシルビニルスルフィド、エチレングリコールモノビニルスルフィド、エチレングリコールジビニルスルフィド、ジエチレングリコールジビニルスルフィド、フェニルビニルスルフィドなどが挙げられる。

【0042】ビニル化合物としては、これらの他に、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルホルムアミド、ビニルノルボルネン、ビニルメタクリレートなどの化合物も挙げられる。

【0043】(メタ)アクリレート類としては、単官能(メタ)アクリレート類、多官能(メタ)アクリレート類、硫黄含有(メタ)アクリレート類、ハロゲンを含むメタアクリレート類などが挙げられる。

【0044】単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレ

ート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロプロピル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルアジドホスフェートなどが挙げられる。

【0045】多官能(メタ)アクリレート類としては、1,3-アロバンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.0^{9,6}]デカン=ジ(メタ)アクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン=ジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0046】硫黄含有メタアクリレート化合物としては、(ビス2-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)

(7) 003-261648 (P2003-'chE48

エタン、1,1,1-トリス(メタ)アクリロイルチオメチル)エタン、4,4'-ジメルカプトジフェニルジ(メタ)アクリレート、4,4'-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、p-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシエチルチオ)キシリレン、α,α-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)-2,3,5,6-テトラクロロ-p-キシリレンなどが挙げられる。

【0047】アリル化合物としては、例えば、コハク酸ジアリル、フタル酸ジアリル、マロン酸ジエチルアリル、p-ビス(β-アリルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-アリルチオエチルチオ)キシリレンなどが挙げられる。

【0048】本発明で用いられる光開始剤としては、光塩基発生剤、光酸発生剤、光ラジカル発生剤などが挙げられる。光塩基発生剤は、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、塩基を生成する化合物である。光塩基発生剤として、たとえば、非イオン性光塩基発生剤、イオン性光塩基発生剤などが挙げられる。非イオン性光塩基発生剤としては、オキシム類、カルバミン酸エステル類などが挙げられ、イオン性光塩基発生剤としてはアンモニウム塩類などが挙げられる。光塩基発生剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。以下に合成法を挙げるが、これらに制限されるものではない。

【0049】オキシム類としては、O-フェニルアセチルアセトフェノンオキシム、O-ベンゾイルアセトフェノンオキシム、O, O'-スクシニルジアセトフェノンオキシム、O, O'-グルタニルジアセトフェノンオキシム、O, O'-ピバロイルアセトフェノンオキシム、ジメチルグリオキシムジエチルカーボネート、ピアセチルモノキシムエチルカーボネート、アセトンオキシムエチルカーボネート、ベンゾフェノンオキシムエチルカーボネート、ピアセチルモノオキシムフェニルウレタン、ピアセチルモノオキシムフェニルエステル、ピアセチルモノオキシムアセチルエステル、アセトンオキシムフェニルエステル、ベンゾフェノンオキシムフェニルエステル、ベンゾフェノンエステルアセチルエステル、2,3-ブタンジオン-O-メタクリロイルオキシム、2,3-ブタンジオン-O-ビニルベンゾイルオキシム、2-アプロパノン-O-メタクリロイルオキシム等が挙げられる。これらには、ラジカル開始剤にもなり得るものも含まれる。

【0050】これらのオキシム類光塩基発生剤の製造法としては、公知の手法が使用可能で、例えば、酸塩化物を原料としてオキシムと反応させることにより合成が可

能である。具体的には、例えば、Sung Il Hong, et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 2553(1974)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0051】カルバミン酸エステル類は、ニトロベンジルアルコール類とカルボニルジイミダゾール類、ニトロベンジルアルコール類とイソシアネート、ベンゾイン類とイソシアネートなどから合成される。

【0052】ニトロベンジルアルコール類とカルボニルジイミダゾール類から合成されるものとしては、例えば、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(2-メチル-2-フェニルアプロピル)-N-シクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

【0053】ニトロベンジルアルコール類とイソシアネートから合成されるものとしては、たとえば、シクロヘキシルカルバミン酸-2-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-3-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-4-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-4-クロロ-2-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-5-メチル-2-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエステルなどが挙げられる。ベンジルアルコール類とイソシアネートから合成されるシクロヘキシルカルバミン酸-1-メチル-1-フェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸ベンゾヒドリルエステル等が挙げられる。

【0054】ベンゾイン類とイソシアネートから合成されるものとしては、たとえば、シクロヘキシルカルバミン酸-2-オキソ-1,2-ジフェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-2-(3,5-ジメトキシフェニル)-2-オキソ-1-フェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-1,2-ビス(3,5-ジメトキシフェニル)-2-オキソ-エチルエステルなどが挙げられる。

(8) 003-261648 (P2003-'chG48

【0055】イソシアネートとしては、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネートが挙げられる。脂肪族イソシアネートとしては、例えば、メチルイソシアネート、クロロメチルイソシアネート、エチルイソシアネート、2-ブromoエチルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、t-ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘプチルイソシアネート、エチルイソシアネートアセテート、オクタデシルイソシアネート、アリルイソシアネート、シクロヘキシシルイソシアネート、トリクロロメチルイソシアネート、クロロスルフォニルイソシアネート、3-イソシアネートプロピルジメチルクロロシラン、オクチルイソシアネート、3-ヨードプロピルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、メチルイソシアネートクロロフォルメート、テトラヒドロ-2-ピラニルイソシアネート、ウンデシルイソシアネート、エチル-3-イソシアネートプロピオナート、エチル-2-イソシアネート-3-メチルブチラート、シクロプロピルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキサメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 12-ジシクロシアネートドデカン、トリメチルヘキサメチレンジアミンイソシアネート、テトライソシアネートシラン、ブトキシシラントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 5-ジイソシアネート-2-メチルペンタン、1, 4-ジイソシアネートブタン、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メタンジイソシアネート、トリメチル-1, 6-ジイソシアネートヘキサン、1, 8-ジイソシアネートオクタン、ジメチルジイソシアネートなどが挙げられる。

【0056】芳香族イソシアネートとしては、例えば、フェニルイソシアネート、2-フルオロフェニルイソシアネート、2, 5-ジフルオロフェニルイソシアネート、2-クロロイソシアネート、2, 3-ジクロロフェニルイソシアネート、2, 5-ジクロロフェニルイソシアネート、2-メトキシフェニルイソシアネート、2, 4-ジメトキシフェニルイソシアネート、2, 5-ジメトキシフェニルイソシアネート、2-トリフルオロフェニルイソシアネート、2, 5-ジメチルフェニルイソシアネート、3-ブromoイソシアネート、3-クロロフェニルイソシアネート、3, 4-ジクロロフェニルイソシアネート、3-トリフルオロフェニルイソシアネート、4-ブromoフェニルイソシアネート、4-フルオロフェニルイソシアネート、4-メトキシフェニルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、p-トルエンスルフォニルイソシアネート、ベンゾイルイソシアネート、1-フェニルエチルイソシアネート、1-ナフチルイソシアネート、1-(1-ナフチル)エチルイソシアネート、2-ニトロフェニルイソシアネート、ベンゼンスルフォニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、4-

クロロベンジルスルフォニルイソシアネート、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネート、2, 4, 6-トリブromoフェニルイソシアネート、2, 5-ジフルオロフェニルイソシアネート、メチル-2-イソシアネートベンゾエート、2, 3-ジメチルフェニルイソシアネート、2-エチル-5-エチルフェニルイソシアネート、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニルイソシアネート、3-(メチルチオ)フェニルイソシアネート、エチル-3-イソシアネートベンゾエート、3-アセチルフェニルイソシアネート、4-ヨードフェニルイソシアネート、4-メチル-3-ニトロフェニルイソシアネート、トリフェニルメチルイソシアネート、4-シアノフェニルイソシアネート、フェネチルイソシアネート、ジメチル-5-イソシアネートイソフタレート、フェニルイソシアネートフォルメート、2-ビフェニルイソシアネート、3-イソプロベンチル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、トリフェニルシリルイソシアネート、3, 5-ジメチルイソキサゾール-4-イソシアネート、1-アダマンチルイソシアネート、PMP I、4-(6-メチル-2-ベンゾチアゾイル)フェニルイソシアネート、3-メチルベンジルイソシアネート、9H-フルオレン-9-イル-イソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-6-メチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、 α , α -ジメチル- α , 4-フェネチルジイソシアネート、4-ブromo-6-メチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(2-クロロフェニルイソシアネート)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メチルイジントリ-p-フェニレントリイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2-フルオロ-1, 3-ジイソシアネートベンゼン、1-クロロメチル-2, 4-ジイソシアネートベンゼン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルフェニル)イソシアネート、2, 2-ビス(4-イソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-オキシビス(フェニルイソシアネート)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)アミン、 α , 4-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(2-イソシアネート-2-プロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0057】これらのカルバミン酸エステル類光塩基発

(9) 003-261648 (P2003-0)48

生剤の製造法としては、公知の手法が使用可能である。具体的には、例えば、Nishikubo, T. et al, Polym. J., 26(7), 864 (1994)、Nishikubo, T. et al, Polym. J., 29(5), 450 (1997) J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2429(1997)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0058】アンモニウム塩類としては、ヨードジフェニルエタンとトリエチルアミンからなる塩、 α -ブロモフェナシル類とトリエチレンジアミンからなる塩、 α -ブロモナフチル類とトリエチレンジアミンからなる塩、ヘキサアミンコバルトテトラフェニルホウ素塩などが挙げられる。

【0059】これらのアンモニウム塩類光塩基発生剤の製造法としては、公知の手法が使用可能で、例えば、 α -ブロモフェナシル類や α -ブロモナフチル類を原料としてトリエチレンジアミンを反応させることにより合成

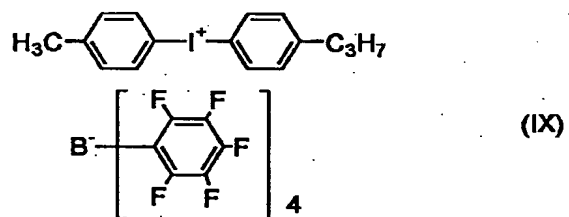
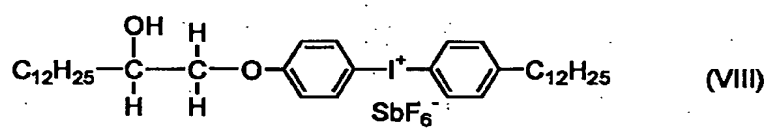
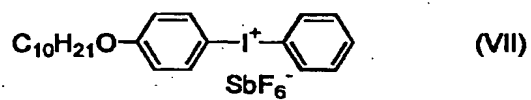
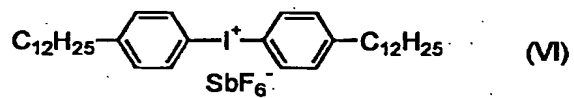
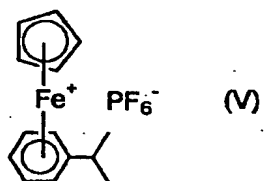
が可能である。具体的には、例えば、Tachi, H. et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 12, 313(1999)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0060】光酸発生剤は、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、酸を生成する化合物である。光酸発生剤としては、例えば、一般式(V)などの鉄-アレーン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、一般式(VI)～(IX)などの芳香族ヨードニウム塩、一般式(X)～(XIV)などの芳香族スルホニウム塩、ビリジニウム塩、アンモニウム塩、芳香族シラノール・アルミニウム錯体などが挙げられる。光酸発生剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0061】

【化9】

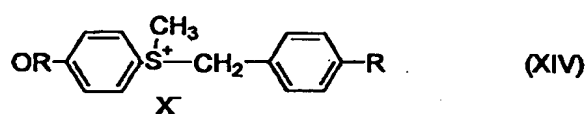
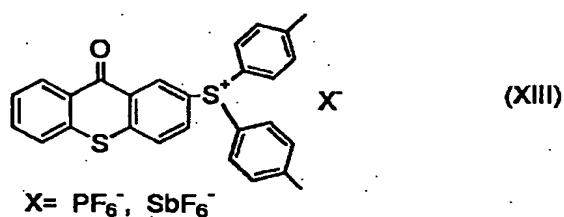
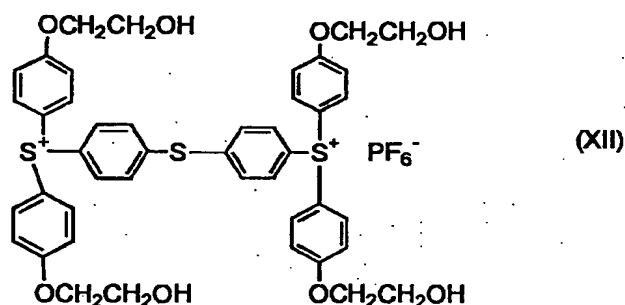
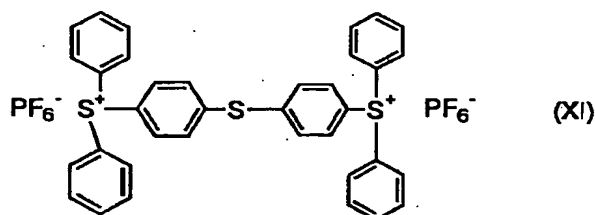
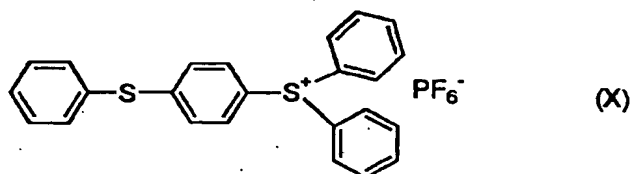
(10) 03-261648 (P2003-000000)



【0062】

【化10】

(特 1) 03-261648 (P2003-z48)



【0063】光ラジカル発生剤は、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、ラジカルを発生する化合物であればよく、一般にラジカル重合性モノマーの光開始剤として公知とされているものが用いられる。光ラジカル発生剤としては、例えば、(ビス)

アシルホスフィンオキシドおよびそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オ

(図2) 103-261648 (P2003-p7048)

ン、2-ベンジル-2-N、N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物等が挙げられる。好ましくは、ベンゾフェノン誘導体、ホスフィンオキシド誘導体、チオキサントン類が用いられる。

【0064】(ビス)アシルホスフィンオキシドとしては、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2,6-ジクロロベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ベンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0065】アセトフェノン系化合物としては、アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-ジフェノキシジクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0066】ベンゾフェノン系化合物としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0067】ベンゾインエーテル系化合物としては、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等が挙げられる。ケタール誘導体化合物としては、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。チオキサントン化合物としては、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。光ラジカル発生剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0068】これら光酸発生剤、光塩基発生剤、光ラジカル発生剤などの開始剤は、用途によって単独で使用しても、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。好ましくは、それぞれ単独、光塩基発生剤と光ラジカル発生剤の組合せ、光酸発生剤と光ラジカル発生剤の組み合わせなどで用いられる。組成物の安定性、作業性を考慮すると、可視光による分解が穏やかで、紫外線や赤外線による分解が速やかに起こる、N-(2-ニトロベンジルオキシ)カルボニルイミダゾール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシ-2-メチル

ル-1-フェニルプロパン-1-オンなどを使用することが好ましい。

【0069】光開始剤は、活性エネルギー線を用いて硬化性樹脂組成物を硬化させる場合には、添加することが好ましい。光開始剤を用いる場合の光開始剤の添加量は、硬化性組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であればよい。具体的には、一般式(I)で表される化合物並びにそれと反応しうる官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる1以上の化合物の総量100重量部に対して、光開始剤の総量が、通常0.001重量部以上、好ましくは0.05重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。開始剤の添加量が少なすぎる場合は、組成物の硬化が十分に行えず、一方、添加量が多すぎる場合は、硬化物の機械的強度が低下するなどその物性に悪い影響を与える可能性がある。

【0070】本発明で用いられる硬化剤としては、アミン類、4級アンモニウム塩類、ホスフィン類、有機酸類、ルイス酸類、過酸化物、アゾ化合物などのいわゆる硬化剤が挙げられる。アミン類としては、1級アミン、1級ポリアミン、2級アミン、2級ポリアミン、3級アミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類などが挙げられる。

【0071】1級アミンとしては、エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプタシルアミン、オクタシルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ベンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 α -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等が挙げられる。

【0072】1級ポリアミンとしては、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス(3-アミ

(図3) 103-261648 (P2003-H48)

ノプロボキシ)エタン、1, 3-ビス(3-アミノプロボキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-アミノピペリジン、4-アミノピペリジン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、2-アミノエチルピペリジン、4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メントンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等が挙げられる。

【0073】2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ヒロリジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等が挙げられる。

【0074】2級ポリアミンとしては、N, N'-ジメ

チルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ-(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ-(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ-(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ-(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等が挙げられる。

【0075】3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-iso-プロピルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリ-シクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N'-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N'-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N, N'-ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等が挙げられる。

【0076】3級ポリアミンとしては、テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレントトラミン、N, N', N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2

(図4) 103-261648 (P2003-'ch+哇苊

ージメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等が挙げられる。

【0077】イミダゾール類としては、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3'-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等が挙げられる。

【0078】アミジン類としては、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン等が挙げられる。4級アンモニウム塩類としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0079】ホスフィン類としては、トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリーiso-プロピルフォスフィン、トリーn-ブチルフォスフィン、トリーn-ヘキシルフォスフィン、トリーn-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等が挙げられる。

【0080】硬化剤としては、好ましくは、アミン類、4級アンモニウム塩類またはフォスフィン類が、特に好ましくは、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩類またはフォスフィン類が用いられる。これらの硬化剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用して

もよい。

【0081】硬化剤を添加する場合、硬化剤の添加量は、本発明の組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であればよい。具体的には、一般式(I)で表される化合物、並びにそれと反応しうる官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる1以上の化合物の総量100重量部に対して、硬化剤の総量が、通常0.001重量部以上、好ましくは0.05重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。開始剤の添加量が少なすぎる場合は、組成物の硬化が十分に行えず、一方、添加量が多すぎる場合は、硬化物の機械的強度が低下するなどその物性に悪い影響を与える可能性がある。

【0082】開始剤、硬化剤が、光および/または熱などの刺激により発生した酸、塩基が触媒作用をし、さらに酸、塩基を生成し、酸、塩基の発生効率が上がる化合物がある。この化合物には、光塩基発生剤、光酸発生剤自体が、そのような現象を示すものを含む。このような化合物としては、p-トルエンスルホン酸エステル類やカルバミン酸エステル類などが挙げられる。2, 4, 6-トリス[2-(p-トルエンスルフォニルオキシ)エチル]-1, 3, 5-トリオキシラン、3-フェニル-3, 3'-エチレンジオキシ-1-プロピルp-トルエンスルホネート、3-フェニル-3, 3'-エチレンジオキシ-1-プロピルメチレンスルホネート、2-フェニル-2-プロピル-2-メチル-2(ヒドロキシメチル)-3-ケトブタノエート、n-ブチル-2-メチル-2((p-トルエンスルホニルオキシ)メチル)-3-ケトブタノエート、1-(9-フルオレニルメトキシカルボニル)ピペリジン、1, 3-ビス[(2-ニトロベンジル)-オキシカルボニル-4-ピペリジル]プロパノン、シクロヘキシルカルバミン酸-2-オキソ-1, 2-ジフェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-2-(3, 5-ジメトキシフェニル)-2-オキソ-1-フェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-1, 2-ビス(3, 5-ジメトキシフェニル)-2-オキソ-エチルエステルなどが挙げられる。このような化合物を酸、塩基の拮抗作用によって触媒を失活させない範囲で、必要に応じて添加することができる。

【0083】本発明の組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で、上記の他に公知の重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光増感剤、連鎖移動剤、溶剤、離型剤、可塑剤、処理剤、柔軟性および保形性付与剤、充填剤等の各種添加剤を添加しても良い。重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤を添加することにより、組成物の安定性を向上させることができる。また、光増感剤、連鎖移動剤を添加することにより硬化を効率的に行うことができる。

【0084】溶剤としては、溶剤は必須成分が溶けるよ

(5) 103-261648 (P 2003-5x48)

うな種類であれば特に制限はない。具体的にはトルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサンなどのような脂肪族炭化水素類、エーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類などを挙げることができる。溶剤を添加することにより、本発明の組成物の粘度を調整することができる。

【0085】可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル、d4シリコン等が挙げられる。柔軟性および保形性付与剤としては、例えば、ポリビニルブチラル、アクリルポリマー、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、トリアセチルセルロース (TAC) 等を使用することができる。

【0086】離型剤、可塑剤、処理剤、柔軟性および保形性付与剤など過剰に添加すると、硬化物のガラス転移点温度が下がったり、比誘電率が上がる傾向にあるので、これらの添加量は、本発明の一般式 (I) で表される化合物を含む組成物100グラムに対して通常0~20グラムの範囲から選ばれる。充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等のフィラー、銅、銀、金等の金属粒子、繊維状物質等が挙げられる。

【0087】本発明の組成物は、一般式 (I) の化合物、これと反応しうる官能基を有する化合物、ラジカル重合性化合物、硬化助剤および必要に応じて添加剤を混合することにより得ることができる。本発明の組成物は、適宜な形状に賦形した後、硬化することにより、硬化物を得ることができる。本発明の組成物を硬化させる方法としては、硬化剤を添加して硬化させる方法、加熱により硬化させる方法、光を照射することにより硬化させる方法が挙げられる。

【0088】硬化剤を添加して硬化させる方法の場合、硬化は、通常50℃以上、200℃以下で行うことができる。加熱により硬化させる方法の場合、通常50℃以上、好ましくは100℃以上、通常200℃以下、好ましくは180℃以下の温度に通常0.5~36時間保持される。

【0089】光を照射することにより硬化させる方法の場合、光の波長としては単一波長である必要はなく、使用する光開始剤の特性に依存し、該光開始剤の分解が効率的に起こる波長を含む活性エネルギー線が選ばれる。具体的には、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線等が使用可能であり、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハロゲンランプ等から発せられる紫外線が好ましい。これらの硬化方法は単独で行っても、併用してもよい。併用する場合としては、例えば、光照射を行った後に加熱処理をする方法、硬化剤による硬化と光照射による方法を併用する方法などが挙げられる。

【0090】本発明の組成物を賦形する方法としては、型を用いて成形する方法、基材上に塗布する方法などが

挙げられる。型を用いて成形する方法としては、成型型内に本発明の組成物を注入した後、上述の方法により硬化し、脱型することにより、本発明の組成物からなる成形体を得ることができる。

【0091】型を用いて成形し、かつ、硬化を光硬化により行う場合は、エネルギー線に対して透明な部分を有する成型型に本発明の組成物を注入し、成型型の透明な側からエネルギー線を照射して硬化させ、成型体を得ることができる。型を用いて成形すると、型の表面形状を転写させた成形体を得ることもできる。この際、成型時に液状である本発明の組成物を用いれば、精密成形を行うことができる。このようにして得られた成形体は、屈折率が通常1.5以上、好ましくは1.6以上であり、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品として用いることができる。

【0092】また、基材上に塗布する方法としては、基材上に本発明の組成物を塗布した後、乾燥、および硬化することにより、本発明の組成物が硬化した硬化物からなる層と基材層とを有する積層体を得ることができる。

【0093】基材上に塗布して成形する方法において、基材としては、ガラス、銅箔などの無機材料でも、PETフィルム、ポリカーボネートシート、TACフィルムなどの有機材料でもよい。本発明の組成物は、基材上に通常1μm~2mmの厚さとなるように塗布される。本発明の組成物は、基材へ塗布された後、通常、組成物中の溶剤を揮発させるために、通風乾燥、加熱乾燥等が行われ、その後、上述の方法により硬化される。この方法により基材上に本発明の組成物が硬化した層を有する積層体が得られる。

【0094】また、基材上に本発明の組成物を塗布した後、部分的に活性エネルギー線を照射することによって、本発明の組成物からなる層の任意の部分を位置選択的に硬化させることができる。硬化させる位置を選ぶ方法としては、硬化させたくない部分にのみ活性エネルギー線が届かないようにマスクをかける方法、レーザーのようにエネルギー密度が高く幅の狭い活性エネルギー線を硬化させたい部分にのみ照射する方法などが挙げられる。活性エネルギー線が照射されず未硬化の部分は、溶剤によって、除去することができるので、フォトリソストとして使用することも可能である。

【0095】溶剤としては、未硬化の組成物層を構成する成分が溶けるような種類であれば特に制限はない。具体的にはトルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサンなどのような脂肪族炭化水素類、エーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類などを挙げることができる。

【0096】本発明の組成物の用途としては、反射防止

(図6) 103-261648 (P2003-'ch848

や保護を目的としたコーティング剤、接着剤、封止材料、あるいは、部品、シート、積層板、複合材等の成形体の原料などが挙げられる。また、本発明の組成物が硬化することにより得られる硬化物の用途としては、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品、積層材、複合材、電子部品の材料としての使用が例示される。特に、得られた硬化物の透明性、高屈折性（屈折率が通常1.5以上、好ましくは1.55以上）などの特性を生かし、レンズ、導波路などの光学部品、およびそれらの接着剤、封止剤などに用いることもできる。また、活性エネルギー線を照射した部分を選択的に硬化させ、未硬化の部分を溶剤で除去する方法を用いて、フォトレジスト等の用途も挙げられる。

【0097】

【発明の効果】本発明の化合物を含む組成物からなる硬化体は、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品、積層材、複合材、電子部品の材料として好適に用いることができる。

【0098】

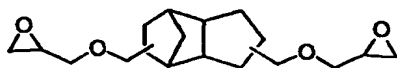
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0099】＜製造例＞次式で表されるエポキシ化合物を以下の方法で製造した。水酸化ナトリウム水溶液（50重量％）265 ml（水酸化ナトリウム5モルに相当）を5℃になるまで氷浴で冷却した後、エピクロロヒドリン472 g（5モル）、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム硫酸水素塩3.6 g（0.01モル）を加えた。そこへ、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノール100 g（0.5モル）を加え、室温で攪拌し、反応を行った。

【0100】LC（高速液体クロマトグラフィー）で反応を追跡し、反応が進行しなくなったところで、トルエン500 mlおよび蒸留水300 mlを加え、有機相を分取した。得られた有機相を蒸留水で3回洗浄した後、溶媒と残存エピクロロヒドリン等を留去し、無色粘稠液体を得た。

【0101】

【化11】



【0102】得られた化合物のプロトンNMRのケミカルシフト (ppm) :

0.7-1.8 (TCDメチレン水素)

1.8-2.5 (TCDメチン水素)

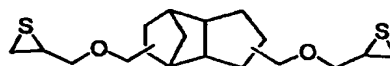
2.5-2.8 (オキシラン環のメチレン水素)

3.0-3.4 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$)、(TCD- CH_2)、(オキシラン環のメチン水素)3.5-3.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$)

【0103】＜実施例1＞攪拌機を取り付けた300 ml四つ口フラスコに、製造例にて得られたエポキシ化合物70 g、トルエン210 gを入れ溶解させた。そこへ、チオ尿素（和光純薬工業製）41.5 gとメタノール84 mlを加え、5時間還流した。反応溶液を冷却し、析出した結晶を濾別した後、反応溶液にトルエンと蒸留水を加え有機相を分取した。有機相を蒸留水で三回洗浄後、溶媒を減圧留去し淡黄色粘稠液体40 gを得た。得られた粘稠液体の構造は次の通りであった。

【0104】

【化12】



プロトンNMRのケミカルシフト (ppm) :

0.7-1.8 (トリシクロデカン (TCD) メチレン水素)

1.8-2.5 (トリシクロデカン (TCD) メチン水素、チイラン環のメチレン水素)

2.9-3.1 (チイラン環のメチン水素)

3.1-3.7 (TCD- CH_2 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{S})\text{CH}_2-$)

【0105】実施例2

実施例1で得られた化合物20 gとアデカオプトマーSP-170（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gを混合し、1 mm厚スぺーサーを備えたガラス板の間に注型し、20 mW/cm²の高圧水銀灯で両面から計25 J/cm²のUV光を照射した。型をはずさずに、50℃、80℃、100℃で一時間ずつ加熱した後、型をはずして硬化物を得た。得られた硬化物の屈折率は1.58、TG/DTAによる熱分解開始温度は、258.4℃ (N₂中)であった。

【0106】実施例3

実施例2において、アデカオプトマーSP-170（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gを、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール（光塩基発生剤）0.2 gに変えた他は、実施例2と同様に行った。なお、光塩基発生剤であるN-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾールは、Polymer Journal, Vol.26, No.7, p. 864-867 (1994)に記載の方法に従って製造した。得られた硬化物の屈折率は1.59、TG/DTAによる熱分解開始温度は、260.4℃ (N₂中)であった。

(7) 103-261648 (P2003-;48

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 J 5/00	C F C	C 0 8 J 5/00	C F C 4 J 0 3 8
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 J 0 4 0
5/00		5/00	Z
163/00		163/00	
181/02		181/02	
201/02		201/02	
C 0 9 J 4/00		C 0 9 J 4/00	
163/00		163/00	
181/02		181/02	
201/02		201/02	
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Z
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
// C 0 8 L 63:00		C 0 8 L 63:00	Z

(72)発明者 三木 康彰
 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB09 CC02 JJ05 UU03
 UU05 XX01 XX04
 4F071 AA42 AA62 AF30 AF39 AH12
 AH19 BA02 BB01 BC07
 4H017 AA04 AB17
 4J030 BA04 BA47 BB03 BC43 BG25
 4J036 AB01 AB07 AB09 CB19 CC01
 DA01 DA05 GA26 HA02 JA06
 JA07 JA08 JA15
 4J038 DB001 DB002 DE001 DE002
 DF021 DF022 DK001 DK002
 FA041 FA042 FA061 FA062
 FA111 FA112 GA03 GA06
 GA09 GA11 GA13 JA34 JB22
 KA03 PA17
 4J040 EC001 EC002 EC261 EC262
 EE021 EE022 EJ001 EJ002
 EJ011 EJ012 FA041 FA042
 FA061 FA062 FA131 FA132
 KA13 KA16 KA17 LA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.